



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

⑧⑦ EP 0 550 745 B1

⑩ DE 692 04 978 T 2

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
A 61 K 7/48  
A 61 K 7/06

27

DE 692 04 978 T 2

②① Deutsches Aktenzeichen:	692 04 978.9
⑧⑥ PCT-Aktenzeichen:	PCT/FR92/00734
⑧⑥ Europäisches Aktenzeichen:	92 917 233.6
⑧⑦ PCT-Veröffentlichungs-Nr.:	WO 93/01797
⑧⑥ PCT-Anmeldetag:	24. 7. 92
⑧⑦ Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung:	4. 2. 93
⑧⑦ Erstveröffentlichung durch das EPA:	14. 7. 93
⑧⑦ Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	20. 9. 95
④⑦ Veröffentlichungstag im Patentblatt:	23. 5. 96

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
25.07.91 FR 9109438

⑦③ Patentinhaber:  
L'Oréal, Paris, FR

⑦④ Vertreter:  
Schwabe, Sandmair, Marx, 81677 München

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:  
AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LI, NL, SE

⑦② Erfinder:  
MONDET, Jean, F-93700 Drancy, FR; LION, Bertrand,  
F-93190 Livry-Gargan, FR; CANDAU, Didier, F-77000  
Melun, FR; SIMON, Pascal, F-94400 Vitry-sur-Seine,  
FR

⑤④ ÖLIGE KOSMETISCHE ZUSAMMENSETZUNG ENTHALTEND WIE VERDICKUNGSMITTEL EINE  
KOMBINATION VON ZWEI COPOLYMERE SOWIE RHEOLOGISCHE MODIFIZIERUNGSMITTEL.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 692 04 978 T 2

92 917 233.6

EP 0 550 745

Die Erfindung betrifft die kombinierte Verwendung von zwei Copolymeren mit verschiedenen Einheiten als Verdickungsmittel in einer öligen kosmetischen Zubereitung.

Es ist bereits bekannt, daß zahlreiche kosmetische Zubereitungen, die insbesondere für die Applikation auf der Haut, den Lippen, den Wimpern und Haaren vorgesehen sind, in Form von öligen Lösungen oder in Form von Emulsionen vorliegen. Die Herstellung dieser Zusammensetzungen erfordert im allgemeinen das Verdicken der öligen Phase, um insbesondere die Anwendung zu erleichtern.

Desgleichen ist es notwendig, die ölige Phase in dem Falle zu verdicken, daß eine Zusammensetzung in Form eines Geles, beispielsweise eines wasserfreien Geles erzielt werden soll. Die Formulierung eines wasserfreien Geles ist insofern von Nutzen, als die in der Zusammensetzung vorhandenen Substanzen gegenüber Feuchtigkeit und/oder dem Luftsauerstoff empfindlich sind. Ferner ist es bekannt, daß Öle sehr interessante kosmetische (insbesondere reinigende, abschminkende oder erweichende) Eigenschaften besitzen, daß andererseits jedoch deren Verwendung vor allem nicht gerade bequem ist, denn sie sind zu dünnflüssig. In der Tat ist deren Applikation nicht sehr angenehm, sofern sie nicht in Form einer öligen verdickten Zusammensetzung oder in Form eines Geles vorliegen.

Ein klassisches Verfahren der Verdickung von öligen Zubereitungen besteht in der Einarbeitung eines Wachses in die Ölphase. In jedem Falle

fühlen sich nach allgemeiner Auffassung die unter Zuhilfnahme von Wachs verdickten Zusammensetzungen unangenehm an.

Es wurden auch noch Methoden zur Eindickung von Ölen zum Einsatz gebracht, die sich auf das Einarbeiten von Kieselerten, Bentoniten oder Metallsalzen von Fettsäuren stützen (beispielsweise auf Aluminiumsalze) sowie auf Veresterungsabkömmlinge von Zuckern (beispielsweise Dextrinpalmitat) usw.

Das Dokument EP-A-O 406 042 beschreibt eine kosmetische Zubereitung mit einem Gehalt an einem polymeren Verdickungsmittel.

Fest steht jedoch, daß keines dieser Verfahren die Erzielung einer Zubereitung ermöglicht, die gleichzeitig die Transparenz und Konsistenz eines Geles aufweist.

Nunmehr ist gefunden worden, daß es möglich ist, eine Verdickung zu erzielen, die in bemerkenswerter Weise dazu befähigt ist, diese Erfordernisse bei der Herstellung der kosmetischen Zubereitungen zu erfüllen, sowohl im Hinblick auf die Natur des Öles als auch des Gemisches der eingesetzten Öle.

In gleicher Weise wurde gefunden, daß die Fließeigenschaften und kosmetischen Eigenschaften der so erhaltenen Zubereitungen, falls gewünscht, modifiziert und verbessert werden können, und zwar aufgrund der Verwendung eines Fließregulators, insbesondere gewisser amphiphiler Verbindungen, wie im nachstehenden näher präzisiert wird.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Gele besitzen nicht nur eine leicht abhebbare Struktur, d.h. sie lassen sich leicht mit dem Finger unter Haftung daran wegnehmen, sondern weisen auch keine fadenziehende Struk-

tur auf, d.h., daß sie sich beim Ausfließen nicht zu Fäden zieht, wie das beispielsweise bei flüssigem Honig der Fall ist.

Einer der Vorteile der Verwendung von Polymeren zur Verdickung von kosmetischen Zubereitungen besteht darin, daß sie die Hautbarriere nicht durchdringen, so daß keine systemische Toxizität befürchtet werden braucht.

Ein weiterer Vorteil der Verwendung von Polymeren besteht darin, daß die Erzielung einer bedeutenden Verdickung ermöglicht wird, wobei die Mengen an Verdickungsmittel relativ gering sind.

Ferner stützt sich die Verwendung eines Systems auf die Kombination von zwei Polymeren, wobei jedes Polymer vor dem Vermischen flüssige Lösungen ergibt, was die Technik der Herstellung unter Vermeidung insbesondere längerer Auflösungszeiten und die Vermeidung der Anwesenheit von unlöslichen Verunreinigungen in dem Medium nach dem Vermischen erleichtert.

Die Erfindung betrifft daher die Verwendung einer Kombination aus Verdickungsmitteln von Ölen in kosmetischen Zubereitungen mit einem Gehalt an einer Ölphase aus mindestens einem ersten Copolymer mit von mindestens einem lipophilen Monomeren abgeleiteten Einheiten und mit Einheiten A, welche mindestens von einem hydrophilen Monomeren mit mindestens einer Carbon- oder Sulfonsäuregruppe abgeleitet wurden, sowie mit mindestens einem zweiten Copolymeren, welches mindestens von einem lipophilen Monomeren abgeleitete Einheiten sowie Einheiten B aufweist, die von mindestens einem hydrophilen Monomeren mit mindestens einer Amin-, Amid-, Alkohol- oder Ethergruppierung abgeleitet sind, wobei das erste und das zweite Copolymer ein Molekulargewicht von nicht weniger als 100 000 aufweisen.

Gemäß besonderer Ausgestaltungen kann die erfindungsgemäße Verwendung noch die folgenden Merkmale, jeweils für sich allein genommen oder gegebenenfalls in Kombination miteinander, aufweisen:

- bei dem ersten und zweiten Copolymer beträgt das Gewichtsverhältnis der abgeleiteten Einheiten des lipophilen Monomers mindestens oder gleich 50%;

- bei dem ersten und zweiten Copolymer beträgt das Gewichtsverhältnis der Einheiten A und der Einheiten B jeweils mindestens oder gleich 2%;

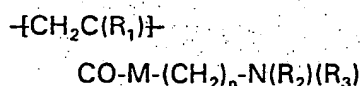
- die Einheiten A stellen Derivate mindestens eines Monomeren dar, das unter den ungesättigten Carbon- und Sulfonsäuren ausgewählt wurde;

- wobei die ungesättigten Carbonsäuren
  - ungesättigte Monocarbonsäuren,
  - ungesättigte Dicarbonsäuren, deren Monoester und deren Monoamide umfassen;

- wobei die ungesättigten Monocarbonsäuren unter Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und/oder die Dicarbonsäuren unter Maleinsäure und Itakonsäure und die Monoester oder Monoamide in entsprechender Weise von Alkoholen oder Aminen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind;

- die ungesättigten Sulfonsäuren aus der 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und dem 2-Sulfoethylmethacrylat ausgewählt sind;

- die Einheiten B Derivate mindestens eines hydrophilen Monomeren darstellen, das einem Aminorest der folgenden Formel entspricht:



worin

- M -O- oder -NH-,

- $R_1$  Wasserstoff oder  $CH_3$  darstellen,
- $n$  die Zahl 2 bis 20 bedeutet und
- $R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten;
- wobei die Einheiten B Monomere darstellen, die aus Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat und N-Dimethylamino-propylmethacrylamid ausgewählt sind;
- die Einheiten B Derivate mindestens eines ungesättigten hydrophilen Monomeren mit einer Amidgruppe darstellen, das aus Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Vinylpyrrolidon und Acrylamiddiaceton ausgewählt ist;
- wobei die Einheiten, die von lipophilen Monomeren abgeleitet sind und in Form von zwei Copolymertypen, wie sie erfindungsgemäß eingesetzt werden, vorhanden sind, von Monomeren abgeleitete Einheiten sein können, wie sie in herkömmlicher Weise zur Anwendung gelangen, insbesondere in der Kosmetik, und zwar in dem Fall, daß die Einführung lipophiler Einheiten in einem Polymer erwünscht ist. Diese Monomeren sind beispielsweise von ungesättigten Säuren und langkettigen Fettalkoholen abgeleitete Ester, insbesondere Stearyl- oder Laurylacrylate oder die entsprechenden Methacrylate;
- wobei diese Copolymere ein Molekulargewicht von mindestens oder gleich 200 000 besitzen;
- die relativen Gewichtsverhältnisse der ersten und zweiten Copolymere in Kombination miteinander sich im Intervallbereich von 10 : 90 bis 90 : 1, insbesondere im Intervallbereich von 25 : 75 bis 75 : 25 bewegen;
- die Gesamtkonzentration der ersten und zweiten Copolymere in dieser Zubereitung niedriger als 10% liegt, insbesondere niedriger als 5 Gew.-%;
- die Gesamtkonzentration der Copolymere ausreichen sollte, den gewünschten Verdickungsgrad, der selbstverständlich je nach Fall verschieden ist, zu erzielen;

im allgemeinen beträgt die Gesamtkonzentration an diesen Copolymeren mehr als 0,1 Gew.-% und kann insbesondere zwischen 0,5 und 5% schwanken; im allgemeinen wird bei einer Gesamtkonzentration dieser Copolymere, die etwa 2 bis 3% erreicht, ein versteiftes Öl mit Gelstruktur erhalten.

Bei der erfindungsgemäßen Verwendung enthält die Ölphase im allgemeinen mindestens 55 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 75 Gew.-%, an Öl(en).

Zur erfindungsgemäßen Erzielung der verdickten kosmetischen Zubereitungen wird vorzugsweise in der Weise vorgegangen, daß eine Lösung aus einem zuvor in einem Teil des Öls oder einer Mischung von Ölen aufgelösten Polymeren mit einer Mischung des anderen Polymeren, das in dem übrigen Teil des Öles oder einer Mischung von Ölen aufgelöst wurde, zur Verdickung miteinander vermischt werden.

Vorzugsweise werden die übrigen fettlöslichen Zusatzstoffe der Zubereitung und jedes Copolymer in einem Teil des Öles oder einem Gemisch der Öle zum Zwecke der Verdickung aufgelöst und im Anschluß daran zur Verdickung die beiden so erhaltenen Lösungen miteinander vermischt.

Mit Ausnahme dieser Besonderheit werden die erfindungsgemäß erhältlichen verdickten kosmetischen Zubereitungen nach üblichen Verfahren hergestellt.

Im Falle des Vorliegens der fertigen Zusammensetzungen in Form von Emulsionen, insbesondere von Wasser-in-Öl (Ö/W), wird die Ölphase gemäß obenstehender Beschreibung selbstverständlich vor der Herstellung der Emulsion mit einer wäßrigen Phase zubereitet.

Es wurde darüber hinaus auch gefunden, die Eigenschaften der so erhaltenen verdickten öligen Zusammensetzungen unter der Voraussetzung zu verbessern, daß es für notwendig oder wünschenswert erachtet wird, daß sie mit Hilfe eines Fließregulators erfolgen soll. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn das erhaltene Gel eine zu hohe Viskosität und eine Neigung dazu aufweist, zusammenzubrechen oder eine zu geringe Viskosität aufweist, dabei zu wenig geschmeidig und ausgeprägt fadenziehend ist. Insbesondere wurde gefunden, daß gewisse amphiphile, nichtionische Substanzen dazu befähigt sind, die rheologischen Eigenschaften und die kosmetischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zu verbessern und ihnen ein Fließverhalten vom pseudoelastischen Typ zu verleihen, der eine Entwicklung eines niedrigen Geschwindigkeitsgradienten der Beanspruchungen (Scherkraft) ermöglicht, die mit der Entnahme des Produkts und seiner Spreitung vereinbar sind. Unter Beanspruchung bzw. Scherkraft wird die Kraft verstanden, die sich dem Produkt einer äußeren Einflußnahme (dem Eingreifen von außen) entgegenstellt, und zwar durch den Geschwindigkeitsgradienten, der räumlichen Veränderung der Deformationsgeschwindigkeit des Produkts. Auf diese Weise werden gut anfaßbare gelförmige Strukturen, die keine Fäden ziehen, erzielt. Ohne Einarbeitung eines amphiphilen Stoffes läuft man allerdings das Risiko, daß die bei einem niedrigen Gradienten entwickelten Beanspruchungs- bzw. Scherkräfte vergrößert sind, was einem festen und instabilen Gel entspricht; bei schwach ausgeprägten Spannungs- bzw. Scherkräften ist ein fadenziehendes Gel zu verzeichnen. Dank der Erfindung werden jedoch ganz besonders gut an kosmetische Produkte angepaßte Strukturen, insbesondere gut handhabbare und nicht fadenziehende Gele erzielt.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch noch ein Fließregulierungsmittel erhalten. Der Fließregulator stellt insbesondere einen nichtionischen amphiphilen Stoff mit einem HLB-Wert zwischen etwa 12 und 40 dar. Dieser amphiphile Stoff wird vorzugsweise in hydratisierter Form eingesetzt, d.h. in Anwesenheit einer bestimmten Menge an Wasser und

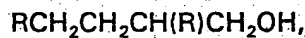


gegebenenfalls in Anwesenheit eines wasserlöslichen Alkohols. Der wasserlösliche Alkohol stellt beispielsweise Ethanol, Isopropanol oder ein Polyol dar, beispielsweise in Form von Glycerin, Propylenglykol, 1,3-Butandiol, Sorbit, Glukose usw. Die als Fließregulatoren einsetzbaren nichtionischen amphiphilen Stoffe können erfindungsgemäß insbesondere aus den folgenden Verbindungen ausgewählt sein:

- Ester aus Fettsäuren und polyoxyethyliertem Sorbitan,
- Ester aus Fettsäuren und polyoxyethyliertem Glycerin,
- Ester aus Fettsäuren und polyoxyethyliertem Propylenglykol,
- polyoxyethylierte oder polyoxypropylierte Alkylether,
- polyoxyethylierte oder polyoxypropylierte Alkylphenylether,
- polyoxyethylierte Guerbetalkohole.

Die vorstehend erwähnten amphiphilen Verbindungen stellen bekannte Stoffe dar.

Zur Erinnerung sei vermerkt, daß die Guerbetalkohole Verbindungen der folgenden Formel darstellen:



worin R insbesondere einen langkettigen Alkylrest, beispielsweise eine 2-Octyldodecylgruppe, darstellt. Die polyoxyethylierten Ether dieser Alkohole werden mittels üblicher Verfahren hergestellt.

Die nichtionischen amphiphilen Stoffe werden in einer Menge eingearbeitet, die ausreicht, um die gewünschten Fließeigenschaften zu verleihen. Eine derartige ausreichende Menge läßt sich in jedem Falle durch einfache Routineuntersuchungen bestimmen. Im allgemeinen beträgt diese Menge 1 bis 10 Gew.-%, in den meisten Fällen 4 bis 6 Gew.-%, in bezug auf das Gesamtgewicht der Ölphase.

Es sei noch angemerkt, daß die erwähnte Wassermenge im vorliegenden Falle der Menge an Wasser entspricht, die für die Hydratisierung des amphiphilen Stoffes verwendet wird, d.h., daß das Wasser gleichzeitig mit dem nichtionischen amphiphilen Stoff eingearbeitet wird. Die fertige Zusammensetzung kann selbstverständlich noch erheblichere Mengen an Wasser enthalten, sofern sie in Form einer Emulsion vorliegt.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten das obenstehend erwähnte Fließregulierungsmittel in der Form der im folgenden genannten Stoffe (% in Gewichtsprozent, Gesamtmenge 100%):

- Verdickungsmittel an Copolymeren: 0,5-10% (vorzugsweise 2-4%),
- nichtionisches amphiphiles Mittel: 1-10% (vorzugsweise 4-6%),
- Wasser: 1-10% (vorzugsweise 4-6%),
- Öl (E): 55-95% (vorzugsweise 75-85%), sowie
- wahlweise wasserlöslicher Alkohol: 1-10% (vorzugsweise 2-6%).

Zur Herstellung dieser Zusammensetzungen wird die Ölphase mit einem Gehalt an den Copolymeren gegebenenfalls vor ihrer Einarbeitung in das nichtionische amphiphile Mittel, das vorzugsweise hydratisiert ist und eventuell einen Alkohol enthält, gegebenenfalls erwärmt. Es kann auch eines der Copolymere in Öl vor der Einarbeitung in das amphiphile Mittel hinzugegeben und im Anschluß daran mit dem zweiten Copolymeren vervollständigt werden.

Der im Hinblick auf das nichtionische amphiphile Mittel beobachtete Effekt in Anwesenheit des Gemisches der verdickenden Copolymere ist insofern überraschend, als in Abwesenheit dieser Copolymere das amphiphile Mittel in der angewendeten Konzentration eine Gelierung des Öles nicht bewirkt: es findet ein Absetzen und Auskristallisieren des amphiphilen Stoffes statt. In nämlicher Weise wird der rheologische Effekt des nichtionischen amphiphilen Stoffes dann nicht beobachtet, wenn er in Anwesenheit eines

anderen Verdickungsmittelsystems für die Öle, wie z.B. Dextrinpalmitat oder Salzen aus Fettsäure und Aluminium, zum Einsatz gebracht wird.

Die als solche oder im Gemisch miteinander einsetzbaren Öle bei den erfindungsgemäß erhältlichen Zubereitungen können insbesondere in Form der folgenden Verbindungen vorliegen:

- Kohlenwasserstoffen einschließlich Mineralölen, wie z.B. Paraffinölen, Vaselineölen oder hydriertem Polyisobutylen, beispielsweise einem Öl, das von der Firma NIPPON OIL unter der Warenbezeichnung "Parleam" vertrieben wird, oder verzweigten Kohlenwasserstoffen, die unter der Bezeichnung "ISOPAR" verkauft werden;
- Triglyceride, insbesondere pflanzliche Öle, wie z.B. Sonnenblumen-, Sesam-, Raps-, süßes Mandel-, Nelken-, Palm-, Avocado-, Jojoba-, Oliven-, Rizinus- oder Getreidekeimöle, wie das Weizenkeimöl;
- verschiedene ölige Ester, die sich von langkettigen Säuren und/oder Alkoholen ableiten, wie z.B. Purcelinöl, Isopropyl-, Butyl- oder Cetylmeristat, Isopropyl-, Butyl- oder 2-Ethylhexylpalmitat, Isopropyl-, Butyl-, Octyl-, Hexadecyl- oder Isocetylstearat, Decyloleat, Hexyllaurat, Propylen-glykoldicaprylat, Diisopropyladipat und Gemische aus Benzoesäureestern mit 12 und 15 Kohlenstoffatomen, die unter der Bezeichnung "FINSOLV TN" von der Firma WITCO usw. vertrieben werden;
- tierische Öle, wie Perhydrosqualen;
- Silikonöle, wie z.B. Dimethylpolysiloxane, Phenylmethicone, Cyclomethicone, Alkyldimethicone usw.
- langkettige Alkohole, wie z.B. Oleinalkohol, Linoleinalkohol, Linolenalkohol und Isostearylalkohol oder Octyldodecanol;
- von Lanolinsäure abgeleitete Ester, wie z.B. das Isopropyl- oder Isocetylolanol;
- Acetylglyceride, Octanoate und Decanoate von Alkoholen oder Polyalkoholen (insbesondere von Glykol oder Glycerin), die Rizinoate von Alkoholen oder Polyalkoholen, beispielsweise das Cetylrizinoat.

Es lassen sich in die Öle auch verschiedene lipophile Substanzen als vorteilhafte Wirkstoffe für die Haut, wie z.B. Tocopherol und dessen Ester, Ascorbinfettsäureester, 18- $\beta$ -Glycyrrhetinsäure, Ceramide, UV-absorbierende Filtersubstanzen, Antioxidantien usw. einarbeiten.

Eines der Hauptmerkmale der erfindungsgemäß eingesetzten Verdickungsmittel aus Copolymeren besteht in der Löslichkeit in Ölen, welche im allgemeinen in den kosmetischen Zubereitungen, mit Ausnahme bestimmter alleine für sich zur Anwendung gelangender Silikonöle, bei dem Einsatz in kosmetischen Zubereitungen enthalten sind.

Vorzugsweise werden die Silikonöle und die an Triglyceriden reichen pflanzlichen Öle im Gemisch mit mindestens 10% eines anderen Öls (insbesondere eines Mineralöls oder eines Fettsäure- bzw. Fettalkoholesters) verwendet.

Die Erfindung betrifft auch noch eine kosmetische Zubereitung mit einer verdickten Ölphase auf Basis einer Kombination von zwei Copolymeren gemäß vorstehender Bedeutung.

Die Erfindung betrifft auch noch eine so verdickte Zusammensetzung mit einem zusätzlichen Gehalt an einem Fließregulator gemäß obenstehender Bedeutung.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen setzen sich insbesondere aus wasserfreien Zusammensetzungen zusammen (wasserfreie Öle, Stifte oder Gele), gelierten Ölen oder auch Wasser-in-Öl-Emulsionen oder Öl-in-Wasser-Emulsionen.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen bilden beispielsweise Abschminköle, Lippenstifte, wasserfreie Wimperntusche, parfümierte Gele

oder Öle, ölige Haarbehandlungsmittel (gegen Haarausfall, gegen Schuppen, Stylingmittel, Mittel zum Zerzausen der Frisur usw.), vorbräunende Gele oder Öle, Sonnengele oder Sonnenöle, Sonnenstifte, desodierende Stifte, ölige desodorierende Gele, aromatische ölige Gele zur Mundpflege (mit oder ohne Bakterizide), Schaumöle für die Haare oder für das Bad oder Teintgrundlagen.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne jegliche Beschränkung.

### HERSTELLUNGSBEISPIELE

#### BEISPIEL 1: Synthese von Copolymeren mittels der Lösungspolymerisation:

##### Allgemeines Verfahren:

In einem 500 ml-Reaktionsgefäß werden nacheinander unter mechanischem Rühren in der Mitte, Temperaturmessung und Abkühlung unter Einführen von Stickstoff die Monomere, das Lösungsmittel oder das Lösungsmittelgemisch und am Ende der Polymerisationsstarter hinzugegeben. Es wird bei Raumtemperatur zur Erzielung einer homogenen Lösung gerührt. In das Reaktionsmedium wird Stickstoff einperlen gelassen und mit dem Erhitzen des Mediums bis zur gewünschten Reaktionstemperatur begonnen; das Ansteigen der Temperatur erfolgt innerhalb von 30 Minuten. Im Anschluß daran wird das Rühren, das Einleiten von Stickstoff und die gewählte Reaktionstemperatur während einer Zeitdauer von 10 Stunden beibehalten. Das Reaktionsmedium wird dann auf Raumtemperatur heruntergekühlt. Das Polymer wird in einem Medium ohne Lösungsmittelcharakter durch Ausfällen des gebildeten Produktes gereinigt, wobei die Reste an nicht reagierten Monomeren eine gute Löslichkeit in dem Medium besitzen sollten.

Es erfolgt die Trocknung unter Erwärmen im Vakuum bei einer Temperatur von weniger oder gleich 80°C bis zur Gewichtskonstanz.

Die eingesetzten Monomere werden durch die folgenden Abkürzungen bezeichnet:

ALAU:	Laurylacrylat
AMA:	Methacrylsäure
MAS:	Stearylmetacrylat
AA:	Acrylsäure
MADAME:	Dimethylaminoethylmethacrylat
ADAE:	Dimethylaminoethylacrylat
NVP:	N-Vinylpyrrolidon
AM:	Acrylamid
MAEH:	Ethylhexylmethacrylat
MDAM:	N-Dodecylacrylamid
MTBA:	N-t-Butylacrylamid
MTOA:	N-t-Octylacrylamid
ANIT:	Itaconsäureanhydrid
DAAM:	Diacetonacrylamid

Der verwendete Starter ist das Azo-bis-isobutyronitril in Konzentrationen von 0,5 bis 0,7%.

Die zum Einsatz gelangenden Lösungsmittel stellen Mischungen aus Toluol und Ethanol mit Ausnahme von Beispiel 13 (Tetrahydrofuran) dar.

Das Ausfällungsmittel ist Ethanol mit Ausnahme der Beispiele 10 bis 12, das Methanol in den Beispielen 10 und 12 sowie ein Gemisch aus 50 : 50 Teilen Methanol und Wasser gemäß Beispiel 11.

Die Reaktionstemperatur beträgt 60°C (Beispiele 1 bis 3) bzw. 65°C (Beispiele 4 bis 14).

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle I dargestellt.

Die Angabe T:x % zeigt an, daß als Lösungsmittel ein Gemisch aus Toluol/Ethanol mit einem Gehalt an x % Toluol, aber (100 - x) % Ethanol zum Einsatz gebracht wurden.

Tabelle I

Beispiele Nr.	Monomere	Lösungs- mittel	Konzentra- tion an Monomeren	Ausbeute
1	MAS.....95% AMA..... 5%	T = 74 %	57 %	97 %
2	MAS.....95% MADAME.. 5%	T = 74 %	57 %	90 %
3	ALAU.....95% AMA..... 5%	T = 74 %	57 %	90 %
4	MAS.....93% AA..... 7%	T = 74 %	59 %	87 %
5	MAS.....96% AA..... 4%	T = 74 %	59 %	89 %
6	MAS.....83% ADAE.....17%	T = 86 %	59 %	83 %
7	MAS.....86% NVP.....14%	T = 86 %	59 %	84 %
8	MAS.....96,5% AM..... 3,5%	T = 76,5 %	54 %	92 %
9	MAEH...93,7% MADAME6,3%	T = 85 %	55,5 %	90 %
10	NDAM.....94% MADAME.. 6%	T = 85 %	55,5 %	74 %
11	NTBA.....94% MADAME.. 6%	T = 65 %	42 %	84 %
12	NTOA.....94% MADAME.. 6%	T = 58 %	39 %	92 %
13	MAS.....94,4% ANIT..... 5,6%	THF	57 %	90 %
14	MAS.....75% DAAM.....25%	T = 73 %	59 %	91 %



**BEISPIEL 15: Suspensionspolymerisation**

In ein Reaktionsgefäß werden 250 g destilliertes Wasser, 2,5 g Hydroxyethylcellulose sowie 0,15 g Mercaptoethanol eingetragen. Das Auflösen wird unter Rühren und Einperlenlassen von Stickstoff unter Erwärmen auf 80°C durchgeführt. Dann werden unter Rühren 95 g MAS, das auf 40°C vorerwärmt wurde, sowie 5 g AMA eingetragen.

Nach 5 Minuten werden 0,5 ml t-Butylperoxy-2-ethylhexanoat hinzugefügt.

Nach 8 Stunden bei 80°C wird auf Raumtemperatur unter Rühren heruntergekühlt. Die so erhaltenen Perlen werden abfiltriert und zweimal mit 1 l Wasser mit einem Gehalt an 0,4% Natriumlaurylsulfat und anschließend mit destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 90%.

**BEISPIEL 16: Suspensionspolymerisation**

In ein Reaktionsgefäß werden 250 g destilliertes Wasser, 50 g Natriumchlorid, 4 g Hydroxyethylcellulose sowie 0,16 g Mercaptoethanol eingetragen. Das Ganze wird unter Rühren aufgelöst und mit Stickstoff begast. Anschließend wird auf 80°C aufgeheizt. Im Anschluß daran werden 90,8 g MAS, das auf 40°C vorerwärmt wurde, sowie 9,2 g MADAME hinzugefügt. Nach 5-minütigem Rühren werden 0,5 ml p-Butylperoxy-2-ethylhexanoat hinzugegeben. Das Ganze wird wie in vorstehendem Beispiel angegeben, zu Ende geführt.

Ausbeute: 78%.

**BEISPIEL 17: Emulsionspolymerisation**

Es werden in ein Reaktionsgefäß 298 g destilliertes Wasser sowie 4 g Hydroxyethylcellulose eingetragen. Die Auflösung erfolgt unter Rühren und Stickstoffbegasung und unter nachfolgender Erwärmung auf

50°C. Im Anschluß daran werden 46 g Vinylstearat, 5,8 g Crotonsäure und 2,5 Lauroylperoxid eingetragen. Das Ganze wird auf 75°C 15 Stunden lang erhitzt. Anschließend wird auf Raumtemperatur heruntergekühlt, die Perlen abfiltriert und zweimal mit 1 l Wasser gewaschen. Das nach dem Trocknen erhaltene Polymer fällt in einer Ausbeute von 86% an.

#### BEISPIELE 18 bis 20:

In analoger Weise werden durch Polymerisieren in Lösung die Copolymere PA1 und PA2 gewonnen, deren Zusammensetzung in den nachstehenden Beispielen F24 bis F27 angegeben ist.

### FORMULIERUNGSBEISPIELE

Für jedes im nachstehenden beschriebenes Formulierungsbeispiel wird in folgender Weise vorgegangen: Zuvor wird eines der Polymere in einem Teil der in Betracht kommenden Mischung aus Ölen unter jeweils geeigneten Erwärmen zur Beschleunigung des Auflörens in Lösung gebracht.

Das andere Polymer wird in einem anderen Teil des Ölgemisches in der nämlichen Weise aufgelöst. Die beiden erhaltenen Lösungen werden zur Erzielung eines verdickten Mediums miteinander vermischt. Im Anschluß daran werden die eventuellen anderen Zusatzstoffe hinzugefügt.

#### BEISPIEL F1: Verdicktes Haarschaumöl

Diese Zubereitung weist die folgende Formulierung auf:

Polymer gemäß Beispiel 15	1,0 g
Polymer gemäß Beispiel 16	1,0 g
Monoisopropanolaminlaurylethersulfat/Coprasäurediethanolamid(50/50)-Gemisch, vertrieben von der Firma HENKEL unter der Bezeichnung TEXAPON WW99	35,0 g
leichtes Vaselineöl HZ Nr. 25, vertrieben von der Firma	

GEERAERT MATTHYS	25,0 g
t-Butyl-4-hydroxyanisol	0,05 g
Di-t-butyl-4-hydroxytoluol	0,05 g
Propyl-p-hydroxybenzoat	0,2 g
desodoriertes raffiniertes Rapsöl	q.s. ad 100 g

Viskosität der Zusammensetzung: 460 cp (0,46 Pa·s)

Dieses verdickte Öl wird auf angefeuchtete, schmutzige Haare appliziert. Es besitzt ein gutes Schaum- und Detergensvermögen, wobei ein gutes Glattkämmen der feuchten Haare erzielt und das Legen der Haare erleichtert werden.

#### BEISPIEL F2: Haarpflege vom Typ Afrika

Diese Zubereitung weist die folgende Formulierung auf:

Polymer gemäß Beispiel 15	1,25 g
Polymer gemäß Beispiel 16	1,25 g
leichtes Vaselineöl HZ Nr. 25, vertrieben von der Firma	
GEERAERT MATTHYS	57,5 g
Cyclopentadimethylsiloxan, vertrieben unter der Be-	
zeichnung SILBIONE Öl 700 45 V5 von der Firma	
RHONE POULENC C	40,0 g

Viskosität der Zusammensetzung: 650 cp (0,65 Pa·s)

Dieses Produkt liegt in Form eines transparenten Geles vor und wird auf die angefeuchteten Haare appliziert, wobei das Glattkämmen erleichtert wird und den getrockneten Haaren Weichheit und Brillanz verliehen wird.

#### BEISPIEL F3: Haarschutzöl

Diese Zubereitung weist die folgende Formulierung auf:

Polymer gemäß Beispiel 15	1,0 g
Polymer gemäß Beispiel 16	1,0 g
Kohlenwasserstoff in Form von Isoparaffinen, vertrieben von der Firma EXXON unter der Bezeichnung ISOPARH	57,0 g
Cyclopentadimethylsiloxan, vertrieben unter der Bezeichnung SILBIONE ÖI 700 45 V5 von der Firma RHONE POULENC	40,0 g
2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, vertrieben von der Firma BASF unter der Bezeichnung UVINUL M40	1,0 g

Viskosität der Zusammensetzung: 3100 cp (3,1 Pa·s)

Dieses Öl mit einem gelartigen Aussehen läßt sich auf feuchten Haaren anwenden. Nach dem Spülen fühlen sich die Haare weich und glatt an.

#### BEISPIEL F4: Parfümiertes Badeschaumöl

Diese Zubereitung weist die folgende Formulierung auf:

Polymer gemäß Beispiel 15	1,5 g
Polymer gemäß Beispiel 16	1,5 g
Monoisopropanolaminlaurylethersulfat/Coprasäurediethanolamid(50/50)-Gemisch, vertrieben von der Firma HENKEL unter der Bezeichnung TEXAPON WW99	40,0 g
oxyethyliertes Sorbitanmonolaurat mit 20 Mol Ethylenoxid, vertrieben von der Firma ICI unter der Bezeichnung TWEEN 20	5,0 g
kaltgepreßtes Sesamöl	25,0 g
Di-t-butyl-4-hydroxytoluol	0,01 g
t-Butyl-4-hydroxyanisol	0,04 g
Propyl-p-hydroxybenzoat	0,15 g
Duftstoff	1,0 g
desodoriertes, raffiniertes Colzaöl	q.s. ad 100 g

Dieses Badeöl wird in der Badewanne im Verhältnis von 10 g auf 100 l Wasser zur Anwendung gebracht.

Es verleiht der Haut letztendlich Weichheit und ein samtartiges Aussehen.

#### BEISPIEL F5: Teintgrundlage (Wasser-in-Öl-Emulsion)

Diese Zusammensetzung weist die folgende Formulierung auf:

Polymer gemäß Beispiel 15	0,15 g
Polymer gemäß Beispiel 16	0,15 g
Isopropylmyristat	11,00 g
Petrolatum	4,00 g
PEG-7-hydriertes Rizinusöl	3,00 g
Bienenwachs	7,50 g
Paraben	0,12 g
p-tert-Butyl-4-hydroxyanisol (BHA)	0,15 g
Eisenoxid	1,50 g
Titanoxid	11,50 g
Octyldimethyl PABA*	1,00 g
Cyclomethicon	9,50 g
Wasser	38,35 g
Propylenglykol	4,00 g
Diazolidinharnstoff	0,20 g
Magnesiumsulfat	0,70 g
Maisstärke	7,00 g
Phenylethylethanol	0,18 g
Gesamtgewicht	100 g

\* PABA: Ethyl-2-hexyl-p-dimethylaminobenzoat.

#### BEISPIEL F6: Teintgrundlage

Es wird in gleicher Weise wie in Beispiel 5 mit dem Polymeren-paar formuliert.

Polymer gemäß Beispiel 3	0,15 g
Polymer gemäß Beispiel 16	0,15 g

**BEISPIEL F7: Lippenstift**

Polymer gemäß Beispiel 3	0,30 g
Polymer gemäß Beispiel 16	0,30 g
Octylhydroxystearat	13,20 g
Octylstearat	6,60 g
Rizinusöl	6,60 g
Vaselinöl	13,20 g
3,5-Di-t-butyl-4-hydroxytoluol (BHT)	0,10 g
Lanolin	22,60 g
Vinylacetat/Allylstearat-Copolymer	11,30 g
Carnabawachs	2,80 g
mikrokristallines Wachs	11,30 g
F D sowie C Yellow Nr. 6	7,30 g
D und C Red Nr. 7	2,00 g
Eisenoxid	1,50 g
Titanoxid	0,65 g
Duftstoff	0,25 g
Gesamtgewicht	100 g

**BEISPIEL F8: Wimperntusche**

Paraffinwachs	27,7 g
Stearinsäure	3,8 g
Stärke	1,3 g
Eisenoxid	6,3 g
Isoparaffin	59,6 g
Polymer gemäß Beispiel 16	0,65 g
Polymer gemäß Beispiel 15	0,65 g

BEISPIEL F9: Abschminköl

Lösung A:	Isohexadekan	48,75 g
	Copolymer aus Laurylacrylat/Methacrylsäure gemäß Beispiel 3	1,5 g
Lösung B:	Isohexadecan	48,75 g
	Stearylmethacrylat/M.A.D.A.M.E gemäß Beispiel 16	1 g

## Verfahrensweise:

Die Lösungen A und B werden bei 80°C unter Verwendung eines Magnetrührers hergestellt.

- Nach Klarwerden der Lösungen A und B werden sie vorsichtig bei 80°C mit Hilfe eines Magnetrührers vermischt. Das Rühren wird bei dieser Temperatur etwa 2 Stunden lang fortgesetzt.

- Dann wird das Rühren beendet und auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Es wird ein öliges transparentes Gel erhalten.

BEISPIEL F10: Sonnenmittel

Polymer gemäß Beispiel 3	0,25 g
Polymer gemäß Beispiel 16	0,25 g
3',5'-Di-t-butyl-4'-hydroxy-3-benzylidenkampfer	1,5 g
Finsolv TN	q.s. ad 100 g

BEISPIEL F11: Rezeptur für die Zeit nach Sonnenbestrahlung

Polymer gemäß Beispiel 16	1 g
Polymer gemäß Beispiel 3	1,5 g
Bisabolol	0,5 g
Vaselinöl	q.s. ad 100 g

BEISPIEL F12: UVA-Sonnenfilterrezeptur

Polymer gemäß Beispiel 16	1,5 g
Polymer gemäß Beispiel 15	1 g

Parsol 1789 (t-Butylmethoxydibenzoylmethan), vertrieben

durch GIVAUDAN

1,25 g

Isopropylmyristat

20 g

Vaselinöl

q.s. ad 100 g

BEISPIEL F13: UVB-Sonnenfilterrezeptur

Polymer gemäß Beispiel 3

1,25 g

Polymer gemäß Beispiel 16

0,75 g

Witiconol APM \*

24 g

Uvinul T150 (2,4,6-Triänilin-p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxy-1,3,5-triazin)

1 g

Parleam \*\*

q.s. ad 100 g

\* (Myristylalkoholpropylenglykolether),  
vertrieben von der WITCO CORGANICS;

\*\* (hydriertes Polyisobuten), vertrieben von NIPPON OIL.

BEISPIEL F14: Polymerfilter-Sonnenschutzrezeptur

Polymer gemäß Beispiel 16

1,25 g

Polymer gemäß Beispiel 3

1,25 g

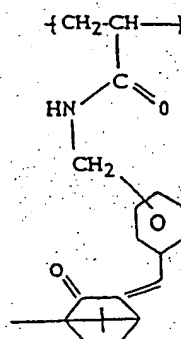
von Polyacrylamid abgeleitetes Homopolymer mit einem

Gehalt an Einheiten der Formel I

1,25 g

2-Ethylhexylglycerinether/Palmitinsäureester

q.s. ad 100 g

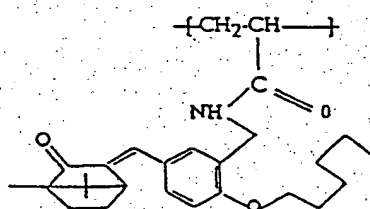


FORMEL I



BEISPIEL F15: Polymerfilter-Sonnenschutzrezeptur

Polymer gemäß Beispiel 16	1,5 g
Polymer gemäß Beispiel 15	1,5 g
von Polyacrylamid abgeleitetes Homopolymer mit einem	
Gehalt an Einheiten der Formel II	1,5 g
Isopropylmyristat	q.s. ad 100 g



FORMEL II

BEISPIEL F16: Fliegenschutzöl

Polymer gemäß Beispiel 15	1,0 g
Polymer gemäß Beispiel 16	1,0 g
essentielles Citronellöl	10,0 g
flüchtiges Silikon 700 45 V5 (Rhône Pulenc), vertrieben	
unter der Bezeichnung CYCLOMETHICONE	40,0 g
Vaselinöle	q.s. ad 100 g

BEISPIEL F17: Entzündungswidriges Gel mit einem Gehalt an einem Corticoid in einem lipophilen Medium

Parleam	67,78 g
Isopropylmyristat	30 g
Polymer gemäß Beispiel 15	1 g
Polymer gemäß Beispiel 16	1 g
Hydrocortison-17-butytrat	0,2 g
BHA	0,002 g

BEISPIEL F18: Gel zur Behandlung der Psoriasis mit einem Gehalt an Dithranol

Flüssiges Vaselineöl	60,4 g
Cyclomethicon	35 g
Polymer gemäß Beispiel 3	1,75 g
Polymer gemäß Beispiel 16	1,75 g
Dithranol	1 g
BHA	0,05 g
BHT	0,05 g

Beispiel F19: Sonnenschutzrezeptur

Polymer gemäß Beispiel 3	0,5 g
Polymer gemäß Beispiel 16	0,5 g
3',5'-Di-t-butyl-4'-hydroxy-3-benzylidenkampfer	0,5 g
Sinnowax AO	3 g
Gemisch aus nicht selbstemulgierbarem Mono- und Distearatglycerin	1 g
Cetylalkohol	1 g
Silikonöl 700 47V 300	1 g
Finsolv TN	10 g
Glycerin	20 g
Konservierungsmittel	q.s.
gereinigtes Wasser	q.s. ad 100 g

BEISPIEL F20: Rezeptur für die Zeit nach der Sonnenbestrahlung

Polymer gemäß Beispiel 16	0,75 g
Polymer gemäß Beispiel 15	0,75 g
Bisabolol	0,5 g
Sinnowax AO	3 g
Gemisch aus nicht selbstemulgierbarem Mono- und Distearatglycerin	1 g

Cetylalkohol	1 g
Vaselinöl	9 g
Glycerin	20 g
Konservierungsmittel	q.s.
gereinigtes Wasser	q.s. ad 100 g

BEISPIEL F21: Sonnenschutzrezeptur

mit Aluminiumoxid sowie Aluminiumstearat überzogenes

Titanoxid, vertrieben von der Firma TAYCA unter der

Bezeichnung MICRO TIO<sub>2</sub> MT 100T

	5 g
Polymer gemäß Beispiel 16	0,4 g
Polymer gemäß Beispiel 3	0,4 g
Arlacel 780	5 g
Vaselinöl	14, 5
Finsolv TN	6 g
Glycerin	4 g
Magnesiumsulfat	0,7 g
Konservierungsmittel	q.s.
gereinigtes Wasser	q.s. ad 100 g

BEISPIEL F22: Sonnenschutzrezeptur

Uvinul T150	1 g
Polymer gemäß Beispiel 16	0,6 g
Polymer gemäß Beispiel 15	0,6 g
Arlacel 780	5 g
Witconol APM	20 g
Glycerin	4 g
Magnesiumsulfat	0,7 g
Konservierungsmittel	q.s.
gereinigtes Wasser	q.s. ad 100 g

BEISPIEL F23: Sonnenschutzrezeptur

Parsol 1789	1,5 g
Polymer gemäß Beispiel 16	1 g
Polymer gemäß Beispiel 3	1 g
Isopropylmyristat	20 g
Konservierungsmittel	q.s.
Alacel 780	5 g
gereinigtes Wasser	q.s. ad 100 g

BEISPIELE F24 bis F27: Gelierte Zubereitungen

PA1: Polymer, das ausgehend von den Monomeren Stearylmethacrylat, Methacrylsäure und Laurylacrylat (56,6 : 3,4 : 40) erhalten wurde.

PA2: Polymer, das ausgehend von dem monomeren Laurylacrylat und Methacrylsäure (96,6 : 3,4) erhalten wurde.

Mittels dieser Copolymere wurden die folgenden gelierten Zubereitungen (F24 bis F27) erzielt:

BEISPIEL F:

	24	25	26	27
PA1	1,165	1,75	1,165	0,6
PA2	1,165	1,75	1,165	1,2
Polymere gemäß Beispiel 2	2,34	3,5	2,34	1,8
Vaselinöl	72	69	38,17	28,6
Cetearyl octanoat und Isopropylmyristat (90/10) (DUB flüssig 85 IP/ STEARINERIES von DUBOIS)	0	0	33,66	0
flüchtiges Silikon (D.C. Fluid 245)	0	0	0	25
Capryl/Caprinsäuretri- glycerid (Mygliol 812 von HÜLS)	0	0	0	26,3
oxyethylierter Octyl-2- dodecylether (250E) (Emalex OD25 von NIHON EMULSION)	9,33	9,4	9,4	7
Wasser	9,33	9,4	9,4	6
Glycerin	4,67	4,7	4,7	3,5

Diese Gele (F25 bis F27) lassen sich leicht abheben und gut verstreichen. Sie werden bevorzugt in Emulsionen zum Verdicken und Stabilisieren, wie untenstehend angegeben, eingesetzt.

BEISPIEL 28: W/Ö-Emulsion

A	Magnesiumlanolat-Vaselinöl (50/50) (Mexanyl GO von CHIMEX)	5,7
	hydriertes Lanolin (SUPERSAT von RITA)	6,65
	Ethyl-2-hexylglyceryletherpalmitat (Octoxyglycerylpalmitat)	2
	Lanolinalkohol-Vaselinöl (15/85) (AMERCHOL L 101 von AMERCHOL)	3
	Vaselinöl	9,25
	Cet(era)yl octanoat-Isopropylmyristat (90/10) (DUB flüssig 85 IP/STEARINERIES von DUBOIS)	7,95
B	Wasser	50,45
c	Gelierte Zubereitung F 24	15

Es wird zuerst die Fettphase A hergestellt, dann wird Wasser (Phase B) hinzugefügt und nach der Bildung der Emulsion wird die Phase C bei einer Temperatur von weniger als 40°C unter schwachem Rühren hinzugegeben. Es wird eine weiße Creme mit angenehmer Spreitung erzielt.

BEISPIEL F 29: Emulsion

A	Sorbitanisostearat (Arlacel 987) von ICI	5
	Vaselinöl	15,4
	Propylenglykol	3
B	Magnesiumsulfat	0,6
	Wasser	65
C	gelierte Zubereitung F 25	11

Es wird die Fettphase A hergestellt, danach wird die wäßrige Phase B hinzugefügt und nach dem Erhalt einer Emulsion wird die Phase C bei einer Temperatur von weniger als 40°C unter schwachem Rühren hinzugege-

ben. Es wird so eine weiße Creme erhalten, die angenehm in der Anwendung ist und ein gutes Durchdringungsvermögen besitzt:

BEISPIEL F 30: W/Ö-Emulsion:

A	Monodiglycerilisostearylsuccinat (Inwitor 780K von HÜLS)	5
	Vaselinöl	11,2
	Capryl-Caprinsäuretriglycerid (Mygliol 812 von HÜLS)	9,3
	flüchtiges Silikon (D.C. Fluid 245)	4,5
B	Wasser	48
	Magnesiumsulfat	2
	Glycerin	3
	Maisstärke	7
C	gelierte Zubereitung F 27	10

Diese Creme wird, wie in den vorstehenden Beispielen angegeben, hergestellt. Es wird eine weiße Creme von salbenartiger Konsistenz erhalten, die angenehm in der Anwendung ist.

BEISPIEL F 31: W/Ö-Emulsion:

A	Monodiglycerilisostearylsuccinat (Inwitor 780K von HÜLS)	5
	Polyphenylmethyilsiloxan (Silbione 70633V30-RHONE-POULENC)	7
	Capryl-Caprinsäuretriglycerid (Mygliol 812 von HÜLS)	10
	flüchtiges Silikon (D.C. Fluid 245)	8
B	Wasser	45
	Magnesiumsulfat	2
	Glycerin	3
	Maisstärke	10
C	gelierte Zubereitung F 26	10

Diese Creme wird, wie in den vorstehenden Beispielen angegeben, hergestellt. Es wird eine weiße Creme von salbenartiger Konsistenz erhalten, die bei der Anwendung eine gewisse Frische zeigt.

BEISPIELE F32 bis F34: Mit Wasser abspülbare Abschminkgele

BEISPIEL F:

		<u>32</u>	<u>33</u>	<u>34</u>
A	PA1	0,25	1,5	0,25
	PA2	0,75	0	0,75
	Polymere gemäß Beispiel 2	1	1,5	1
	Vaselinöl	2	3	2
	Jojobaöl	78	78	71
	flüchtiges Silikon (D.C. 245)	0	0	5
B	oxyethylierter			
	Octyldodecylether (25 EO)	5	4	5
	(EMALEX OD 25 von NIHON EMULSION)			
	Wasser	5	4	5
	Glycerin	4	4	5
	oxyethyliertes Sorbitanoleat (40 EO)	4	4	4
	(ARLATONE T von ICI)			
	Glukosiddecylether	0	0	1
	(ORAMIX NS 10 von SEPPIC)	0	0	1

Diese Gele werden durch langsames Eintragen der auf 60° erwärmten Phase A in die geschmolzene Phase B hergestellt. Es wird bis zum Erhalt eines Geles kräftig gerührt, das im Anschluß daran unter schwachem Rühren rasch abgekühlt wird.

Die so erhaltenen Gele mit einem hohen Anteil an Jojobaöl sind in der Anwendung besonders komfortabel. Im Falle der Anwendung werden



sie auf der trocknen oder feuchten Haut appliziert, zur Wegnahme der Schminke leicht einmassiert und sodann mit Wasser abgespült.

BEISPIEL F 35: Abschminkgel

A	PA1	0,25
	PA2	0,75
	Polymere gemäß Beispiel 2	1
	Vaselinöl	2
	Jojobaöl	72
	flüchtiges Silikon (D.C. 245)	5
B	oxyethylierter Octyldodecylether (20 EO) (EMALEX OD 20 von NIHON EMULSION)	5
	Wasser	5
	Glycerin	5
	oxyethyliertes Sorbitanoleat (40 EO) (ARLATONE T von ICI)	4

Die Verfahrensweise ist dieselbe wie bei dem vorstehenden Beispiel. Das so erhaltene Gel weist dieselben Eigenschaften auf.

BEISPIEL F36 bis F39: Abschminkgele:BEISPIEL F:

		36	37	38	39
A	PA1	0,4	0,07	0,25	0,25
	PA2	1,25	0,215	0,75	0,75
	Polymere gem. Beisp. 2	1,65	0,285	1	1
	Vaselinöl	3,3	72	7	35,26
	Jojobaöl	-	15,15	10	1
	hydriertes Isoparaffin (Parleam von NIPPON OIL)	37,7	-	-	-
	Ethyl-2-Hexylpalmitat (Céraphyl 368 von MALLINCKRODT)	37,7	5,7	60	30,5
	Stearyl-octanoat und Isopropylmyristat (90/10) (DUB flüssig 85 IP/STEARINERIES DUBOIS)	-	-	-	-
	flüchtiges Silikon (D.C. Fluid 245)	-	-	-	10
	Duftstoff	-	-	-	0,2
B	oxyethylierter Octyldodecylether (25 EO) (EMALEX OD 25 von NIHON EMULSION)	4,8	1,43	5	4,5
	Wasser	5,7	1,14	5	4,5
	Glycerin	3,8	1,71	6	6
	1,3-Butylenglykol oxyethyliertes Sorbitanoleat (40 EO) (ARLATONE T von ICI)	3,8	1,14	4	4
	Antioxidans	-	0,01	-	0,04

Diese Gele werden in der vorstehend beschriebenen Art und Weise hergestellt.

Es werden Abschminkgele erzielt, die besonders komfortabel in der Anwendung sind sowie ein schnelles und wirksames Abschminken bewirken. Diese bei den Benutzerinnen ausgetesteten Gele sind beliebt und erfreuen sich großer Wertschätzung.

Beispielhaft wurde das Gel F39 an einer Gruppe von 16 Frauen ausgetestet, welche die Anwendung für leicht und schnell befunden und dessen Abschminkvermögen als sehr gut beurteilt haben; diese vermitteln auch einen Eindruck von Komfort nach dem Abschminken (Abwesenheit eines Fettfilmes, sowie weiche und reine Haut).

BEISPIEL F40: Abspülbare Feuchtigkeitsmaske

A	PA1	0,5
	PA2	1,5
	Polymere gemäß Beispiel 2	2
	Vaselinöl	25
	Aprikosenkernöl	10
	flüchtiges Silikon (D.C. Fluid 245)	20
B	Eastman AQ 55 S-Polymer (Polyisophthalatpolyester)	2
	oxyethylierter Octyldodecylether (25 EO)	
	(EMALEX OD 25 von NIHON EMULSION)	7
	Wasser	7
	Glycerin	24
	oxyethyliertes Sorbitanoleat (40 EO) (ARLATONE T von ICI)	1

Es wird diese Maske in der Art und Weise hergestellt, wie sie für die obigen Abschminkgele beschrieben ist.

Es wird ein durchsichtiges Gel erzielt, das als Gesichtsmaske appliziert wird. Nach 5- bis 10-minütiger Applikation wird mit Wasser gespült.

**BEISPIEL F41: Körpergel auf Ölbasis**

Gelierte Zubereitung für trockene Haut, die reich an erweichenden Ölen ist, ein gutes Durchdringungsvermögen besitzt und keinen Fettfilm auf der Haut hinterläßt. Diese Zusammensetzung bietet den Vorteil, nach der Applikation nicht abgespült werden zu müssen, wobei ein hoher Gehalt an Öl zu verzeichnen ist.

**Beispiel F 42: Nach der Anwendung abspülbares Haargel**

Dieses Gel nährt und vermehrt das Haar und verbessert das Frisieren.

Die Formulierungen sind wie folgt:

BEISPIEL F:

	<u>41</u>	<u>42</u>
PA1	0,25	0,5
PA2	0,75	2
Polymere gemäß Beispiel 2	1	2,5
Caprin- und Caprylsäuretriglyceride (Miglyol 812 - HÜLS/FRANKREICH)	7	-
Propylenglykoldicaprylat (Crodamol PC - Croda)	20	-
Isostearylneopentanoat (Céraphyl 375 - Mallinckrodt)	6	-
Squalan (Johan Martens)	6	9
Diisopropyldimerdilinoleat (Schercemol DID-SCHER)		15
flüchtiges Silikon (D4) (Dow Corning Fluid 244)	30	-
flüchtiges Silikon (D5) (Dow Corning Fluid 245)	20	48
Silikongummi (Dow Corning QC F2 - 1671)	-	3
Ethylenoxydoctyldodecylether (25 EO) (EMALEX-OD-25 von NIHON EMULSION)	2	4
Wasser	3	5
Glycerin	4	7
oxyethyliertes Sorbitanoleat (40 EO) (ARLATONE T ICI)	-	4

92 917 233.6

EP 0 550 745

Patentansprüche

1. Verwendung einer Kombination aus Verdickungsmitteln von Ölen in kosmetischen Zubereitungen mit einem Gehalt an einer Ölphase aus mindestens einem ersten Copolymer mit von mindestens einem lipophilen Monomeren abgeleiteten Einheiten und mit Einheiten A, welche mindestens von einem hydrophilen Monomeren mit mindestens einer Carbon- oder Sulfonsäuregruppe abgeleitet wurden, sowie mit mindestens einem zweiten Copolymeren, welches mindestens von einem lipophilen Monomeren abgeleitete Einheiten sowie Einheiten B aufweist, welche von mindestens einem hydrophilen Monomeren mit mindestens einer Amin-, Amid-, Alkohol- oder Ethergruppierung abgeleitet sind, wobei das erste und das zweite Copolymer ein Molekulargewicht von nicht weniger als 100 000 aufweisen.
2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das erste und zweite Copolymer ein Gewichtsverhältnis der von dem lipophilen Monomeren abgeleiteten Einheiten von mindestens oder gleich 50 % aufweisen.
3. Verwendung gemäß den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis bei dem ersten und dem zweiten Copolymeren in bezug auf die Einheiten A und die Einheiten B mindestens oder gleich 2 % beträgt.
4. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Einheiten A von mindestens einem Monomeren abgeleitet

sind, welches aus der Reihe der ungesättigten Carbonsäuren und deren Derivaten sowie ungesättigten Sulfonsäuren ausgewählt wurde.

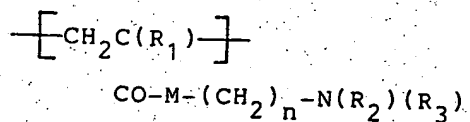
5. Verwendung gemäß dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die ungesättigten Carbonsäuren und deren Derivate

- ungesättigte Monocarbonsäuren, sowie
  - ungesättigte Dicarbonsäuren,
- deren Monoester sowie deren Monoamide aufweisen.

6. Verwendung gemäß dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die ungesättigten Carbonsäuren aus der Reihe Acrylsäure, Methacrylsäure sowie Crotonsäure und/oder die Dicarbonsäuren aus der Reihe Malein-, und Itaconsäure und/oder die Monoester oder Monoamide von den entsprechenden Alkoholen oder Aminen mit jeweils 1 bis 22 Kohlenstoffatome ausgewählt werden.

7. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die ungesättigten Sulfonsäuren aus der Reihe Methyl-2-acrylamido-2-propansulfonsäure und dem 2-Sulfoethylmethacrylat ausgewählt wurden.

8. Verwendung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Einheiten B, welche von mindestens einem hydrophilen Monomeren abgeleitet wurden, eine Amingruppe aufweisen, welche der folgenden Formel entspricht:



worin:

M -O- oder -NH-,

R<sub>1</sub> -H oder -CH<sub>3</sub>,

n eine Zahl zwischen 2 und 20 bedeuten, und

R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander -H oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen.

9. Verwendung gemäß vorhergehendem Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Einheiten B aus der Reihe der Monomere Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat und N-Dimethylaminopropylmethacrylamid ausgewählt werden.

10. Verwendung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Einheiten B von mindestens einem hydrophilen ungesättigten Monomer mit einer Amidgruppierung abgeleitet sind, welche letztere aus der Reihe Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Vinylpyrrolidon, und Diacetonacrylamid ausgewählt wurde.

11. Verwendung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymeren ein Molekulargewicht von mindestens oder gleich 200 000 aufweisen.

12. Verwendung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das jeweilige Gewichtsverhältnis in bezug auf das erste und zweite Copolymere bei dieser Kombination im Bereich zwischen 10 : 90 und 90 : 10 und insbesondere im Bereich zwischen 25 : 75 und 75 : 25 liegt.

13. Verwendung gemäß dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtkonzentration an dem ersten und zweiten Copolymeren in dieser Zubereitung weniger als 10 Gew.-% und insbesondere weniger als 5 Gew.-% beträgt.



14. Verwendung gemäß dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtkonzentration an dem Copolymeren mehr als 0,1 Gew.-% beträgt.
15. Verwendung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Ölphase Kohlenwasserstoffe, Triglyzeride oder Säureester und/oder Ester aus langkettigen Alkoholen aufweist.
16. Verwendung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß jedes der Copolymeren zur Verdickung in einem Teil des Öls oder in einem Ölgemisch aufgelöst wird, und im Anschluß daran die beiden so erhaltenen Lösungen miteinander vermischt werden.
17. Verwendung gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die öllöslichen Hilfsstoffe der Zubereitung vor oder nach der Zugabe des Copolymeren zu dem einen und/oder anderen Teil des Öls vor der Durchführung der Vermischung hinzugefügt werden.
18. Verwendung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Ölphase zusätzlich noch ein rheologisches Modifizierungsmittel einverleibt wird.
19. Verwendung gemäß dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß das rheologische Modifizierungsmittel durch eine nichtionische, amphiphile Substanz gebildet wird.
20. Verwendung gemäß dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die amphiphile Substanz einen HLB-Wert zwischen 12 und 40 aufweist.

21. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß das rheologische Modifizierungsmittel aus der Reihe

- Ester aus Fettsäuren und Polyoxyethylensorbitan,
  - Ester aus Fettsäuren und Polyoxyethylenglycerin,
  - Ester aus Fettsäuren und polyoxyethyliertem Propylenglykol,
  - polyoxyethylierte oder polyoxypropylierte Alkylether,
  - polyoxyethylierte oder polyoxypropylierte Alkylphenylether, oder
  - polyoxyethylierte Guerbet-Alkohole
- ausgewählt wurde.

22. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die amphiphile Substanz in hydratisierter Form eingesetzt wird.

23. Verwendung gemäß dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die amphiphile Substanz zusätzlich zur Anwesenheit eines wasserlöslichen Alkohols zum Einsatz gelangt.

24. Kosmetische Zubereitung, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine verdickte Ölphase gemäß Definition nach einem der Ansprüche 1 bis 23 aufweist.

25. Kosmetische Zubereitung gemäß dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich noch ein rheologisches Modifizierungsmittel enthält.

26. Kosmetische Zubereitung gemäß dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß das rheologische Modifizierungsmittel der in einem der Ansprüche 19 bis 23 gegebenen Definition entspricht.

27. Kosmetische Zubereitung gemäß dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Ölphase in Gewichtsprozent in bezug auf das Gesamtgewicht von 100 % die folgenden Komponenten enthält:

- Verdickungsmischung aus Copolymeren: 0,5 bis 10 % (vorzugsweise 2 bis 4 %);
  - nichtionische amphiphile Substanz: 1 bis 10 % (vorzugsweise 4 bis 6 %);
  - Wasser: 1 bis 10 % (vorzugsweise 4 bis 6 %);
  - Öl(e): 55 bis 95 % (vorzugsweise 75 bis 85 %);
- sowie gegebenenfalls
- wasserlöslicher Alkohol: 1 bis 10 % (vorzugsweise 2 bis 6 %).

28. Kosmetische Zubereitung gemäß einem der Ansprüche 24 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Form einer Emulsion vorliegt.